

Das Acetylderivat wird mit Pyridin-Acetanhydrid (1:1 Mol.) als ein langsam kristallisierendes Öl gewonnen.

Das noch ölige Kristalliat wird zwischen gehärteten Filterpapieren bei 200 atü abgepreßt. Durch Destillation bei 110–120°/0.2 Torr erhält man am „kalten Finger“ reine farblose Kristalle des 3.4.5-Trimethoxy-zimtalkohol-acetats, die bei 36–37° schmelzen.

$C_{14}H_{18}O_5$ (266.3) Ber. C 63.14 H 6.81 OCH_3 34.96 Gef. C 62.91 H 6.81 OCH_3 34.91

4-Benzolazo-benzoat: 0.750 g 3.4.5-Trimethoxy-zimtalkohol werden in 10 ccm Pyridin gelöst und mit 1 g 4-Benzolazo-benzoylchlorid versetzt. Die Mischung wird 48 Stdn. bei 40° stehengelassen, zur Zersetzung des Chlorids und Anhydrids erst mit wenig Wasser und 1 Stde. später mit viel Wasser versetzt.

Bei der Behandlung des getrockneten Niederschlags mit Chloroform bleibt ein Teil der 4-Benzolazo-benzoessäure zurück. Die restliche Säure trennt man ab, indem man die Chloroformlösung durch eine Aluminiumoxydsäule schiebt; mit Chloroform wird nachgewaschen. Nach dem Wegdampfen des Chloroforms i. Vak. erhält man eine rote krist. Masse, die aus heißem Methanol zu langen roten Nadeln vom Schmp. 141–142° umgelöst wird.

$C_{25}H_{24}O_5N_2$ (432.5) Ber. C 69.43 H 5.59 N 6.48 Gef. C 69.55 H 5.86 N 6.70

4. B. Suseela: Die Oxydation von Hydrazin mit Seleniger Säure

[Aus Banaras Hindu University, Chemistry Department, Banaras (Indien)]

(Eingegangen am 9. Oktober 1954)

Eine neue Methode zur Bestimmung von Hydrazin, die auf seiner Oxydation mit Seleniger Säure beruht, wird beschrieben. Die Reaktion erfolgt unter Freiwerden von Stickstoff und gleichzeitiger Fällung von metallischem Selen. Das Hydrazin wird bestimmt durch jodometrische Titration der überschüssigen Selenigen Säure und durch Wägung des elementaren Selens. Die Ergebnisse stimmen sehr gut überein mit den Werten, die durch das klassische Jodat-Verfahren erhalten werden. Die Anwendung dieser Methode auf die Bestimmung von Phenylhydrazin und anderer verwandter Verbindungen wird vorgeschlagen.

Die leichte Oxydierbarkeit des Hydrazins zu Stickstoff und Wasser durch eine Reihe von Oxydationsmitteln bildet die Grundlage zahlreicher volumetrischer und gasometrischer Methoden zur Bestimmung dieser Verbindung¹⁻⁶).

Von diesen ist das Jodat-Verfahren nach Jamieson vielleicht das genaueste und wird allgemein empfohlen^{7,8}).

P. Jannasch und M. Müller⁹) studierten als erste die Einwirkung von Hydrazinsalzen auf Selenite und Selenate in schwach sauren Lösungen. Diese Untersuchungen wurden von G. Pellini¹⁰) und anderen^{11,12}) für die gravimetrische Bestimmung von

¹) P. R. Ray u. H. K. Sen, Z. anorg. Chem. 76, 380 [1912].

²) W. C. Bray u. E. J. Cuy, J. Amer. chem. Soc. 46, 858 [1924].

³) C. J. Dernbach u. J. P. Mehlig, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14, 58 [1942].

⁴) I. M. Kolthoff, J. Amer. chem. Soc. 46, 2009 [1924].

⁵) A. Kurtenacker u. H. Kubina, Z. analyt. Chem. 64, 388 [1924].

⁶) E. C. Gilbert, J. Amer. chem. Soc. 46, 2648 [1924].

⁷) G. S. Jamieson, Amer. J. Sci. 33, 352 [1912].

R. A. Penneman u. L. F. Audrieth, Analytic. Chem. 20, 1058 [1948].

⁹) Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 2393 [1898]. ¹⁰) Gazz. chim. ital. 33, 515 [1903].

¹¹) J. Jannek u. J. Meyer, Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 2876 [1913].

¹²) G. Pellini u. E. Spellta, Gazz. chim. ital. 33, 89 [1903].

Selen weiter ausgebaut. Eine volumetrische Methode, die auf obiger Umsetzung beruht und Kaliumbromat¹³⁾ oder Kaliumjodat¹⁴⁾ zur Titration des überschüssigen Hydrazins benutzt, ist ebenfalls beschrieben worden.

Vorversuche im hiesigen Institut zeigten, daß das umgekehrte Vorgehen, nämlich die Zugabe von überschüssiger Seleniger Säure zu Hydrazinsulfat-Lösung, eine allmähliche Fällung von metallischem Selen, verbunden mit der Entwicklung von Stickstoff, bewirkt. Es war deshalb von Interesse, die Brauchbarkeit dieser Reaktion für die quantitative Oxydation des Hydrazins zu studieren. Die vorliegende Arbeit berichtet über eine einfache und genaue Methode zur Bestimmung von Hydrazin durch Selenige Säure.

Analytische Methoden zur Bestimmung von Hydrazin durch eine Vielzahl von Reagenzien, wie Kaliumhexacyanoferrat (III), Brom, Unterchlorige Säure, Kaliumpermanganat usw., erfordern Rücktitrationen sowie eine strenge Kontrolle des p_H -Wertes. Überdies sind die Konzentration der Oxydationsmittel und ihre Stabilität wichtige Faktoren für die Genauigkeit der Ergebnisse. Die hier vorliegende Methode, die Selenige Säure zur quantitativen Oxydation des Hydrazins benutzt, bietet deutliche Vorteile hauptsächlich wegen der bemerkenswerten Stabilität der Selenigen Säure beim Kochen in sauren Lösungen, wegen der einfachen jodometrischen Bestimmung und vor allem wegen der Leichtigkeit, mit der metallisches Selen in wägbarer Form erhalten wird. Eine besondere Eigenart des obigen Verfahrens besteht neben seiner Einfachheit und Genauigkeit darin, daß gleichzeitig eine volumetrische und gravimetrische Bestimmung in einem Arbeitsgang ausgeführt wird.

Versuche, die über den ganzen sauren Bereich bis herauf zu $6.5nHCl$ oder H_2SO_4 ausgeführt wurden, ergaben, daß diese Redox-Reaktion von der Säurekonzentration nicht beeinflußt wird. (Der in Klammern gesetzte Wert in der Tafel bezieht sich auf den Versuch in rein wäbr. Lösung.) Auch die Menge des überschüssigen Oxydationsmittels und die Rückflußzeit (siehe Versuchs-teil) haben keinen Einfluß auf die Ergebnisse.

Die Reaktion von Hydrazin mit Seleniger Säure verläuft bei Zimmertemperatur mit meßbarer Geschwindigkeit und bietet deshalb die Möglichkeit zu einer kinetischen Studie. Wir sind zur Zeit damit beschäftigt und ebenso mit der Übertragung der vorliegenden Methode auf die Bestimmung von Phenylhydrazin und anderer verwandter Verbindungen.

Die Autorin ist Hrn. Prof. S. S. Joshi zu Dank verpflichtet für sein Entgegenkommen, seine Unterstützung und sein freundliches Interesse. Die Zuerkennung einer Scientific Man Power Committee research scholarship wird dankbar anerkannt.

Beschreibung der Versuche

Hydrazinsulfat-Lösung der erforderlichen Konzentration wurde hergestellt durch Lösen einer genau abgewogenen Menge eines analysereinen Präparates in Wasser. Ihr Hydrazin-Gehalt wurde mittels der Standard-Jodat-Methode nachgeprüft⁷⁾.

¹³⁾ W. Strecker u. L. Schartow, Z. analyt. Chem. 64, 218 [1924].

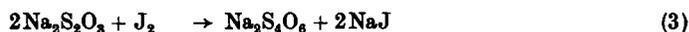
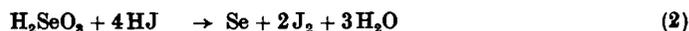
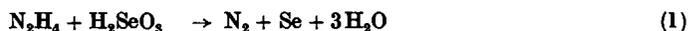
¹⁴⁾ „Newer Methods of Volumetric Chemical Analysis“, hrsg. von W. Böttger, Verlag Chapman & Hall, London 1938, S. 89.

Selenige Säure (Qualität British Drug Houses), mehrere Male aus absol. Alkohol umkristallisiert, wurde zur Herstellung einer annähernd $n/10$ Lösung verwendet. Sie wurde nach A. I. Vogel¹⁵⁾ jodometrisch mit Natriumthiosulfat eingestellt.

Bestimmung von Hydrazin mit Seleniger Säure

In einem Rundkolben mit Liebigkühler wurde zu einem abgemessenen Volumen der Hydrazinsulfat-Lösung ein bekannter Überschuß an Seleniger Säure zugegeben und sodann eine bestimmte Menge Salzsäure oder Schwefelsäure, entspr. einer Gesamtsäurekonzentration von 2 bis 3 *n*. Das Ganze wurde dann ungefähr 15 Min. unter Rückfluß gekocht, bis das grauweiße metallische Selen sich abgeschieden und abgesetzt hatte. Nach dem Abkühlen wurde das ausgefällte Selen durch einen gewogenen Filtertiegel abfiltriert und mehrere Male mit Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden gesammelt, das Selen mit absol. Alkohol und Äther behandelt und schließlich bei 120 bis 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die überschüss. Selenige Säure wurde mit Natriumthiosulfat-Lösung und Stärke jodometrisch titriert. Die Differenz zwischen den Werten der Anfangs- und Endtitration entspricht dem Volumen der umgesetzten Selenigen Säure, ausgedrückt in Thiosulfat, und folglich der Menge des Hydrazins, entspr. den folgenden Gleichungen:



Da $1\text{N}_2\text{H}_4 \equiv 1\text{Se} = 4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, so folgt, daß 1 ccm $0.1\text{nNa}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.00080\text{ g N}_2\text{H}_4$ oder $0.003253\text{ g N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ und $0.10\text{ g Se} = 0.1646\text{ g N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

Die nach der gravimetrischen und der volumetrischen Methode erhaltenen Ergebnisse sind in der Tafel dargestellt. Wie ersichtlich, stimmen sie mit den nach dem klassischen Jodat-Verfahren erhaltenen Werten sehr gut überein.

Vergleich der durch die gravimetrische und volumetrische Methode erhaltenen Ergebnisse mit den nach dem Jodat-Verfahren erhaltenen Werten

Versuch Nr.	Selen in g	Hydrazinsulfat in g bestimmt			Unterschiede in g	
		mit Kaliumjodat (a)	volumetrischm. Seleniger Säure (b)	aus dem Gewicht d. Selens (c)	a - b	a - c
1	0.0058	0.009565	0.009582	0.009545	-0.000017	+0.000020
2	0.0146	0.02409	0.02418	0.02403	-0.00009	+0.000060
3	0.0290	0.04768	0.04770	0.04772	+0.00002	-0.000040
4	0.04340	0.07177	0.07195	0.07141	-0.00018	+0.00036
5	0.0476	0.07836	0.07805	0.07832	+0.00031	+0.000040
6	0.0583	0.09536	0.09540	0.09594	-0.00004	-0.00058
7	0.07210	0.1192	0.1194	0.1186	-0.00020	+0.00060
(8)	0.07240	0.1192	0.1191	0.1193	+0.00010	-0.00010)
9	0.08720	0.1430	0.1425	0.1435	+0.00050	-0.00050
10	0.1163	0.1907	0.1903	0.1914	+0.00040	-0.00070
11	0.1465	0.2384	0.2394	0.2414	-0.00080	+0.0030

¹⁵⁾ „A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis“, Verlag Longmans, Green & Co., London 1948, S. 362.